

16. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

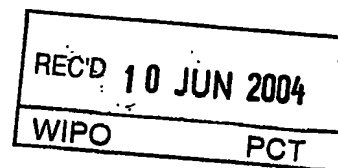
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 1 4 8 4 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 4 8 4 0]

出 願 人
Applicant(s): 日 立 化 成 工 業 株 式 会 社

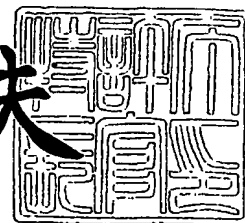


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 HTK-711

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B

【発明の名称】 ポリキノリン共重合体およびこれを用いた有機エレクト
ロルミネセンス素子

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 森下 芳伊

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 野村 理行

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 津田 義博

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 田井 誠司

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0302311

【プルーフの要否】 要

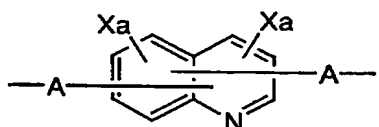
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリキノリン共重合体およびこれを用いた有機エレクトロルミネセンス素子

【特許請求の範囲】

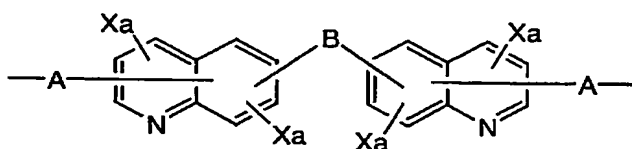
【請求項 1】 式 (I) :

【化 1】



または

(I)



(式中、複数個の X は、それぞれ独立に $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ および $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよい、キノリン残基中の置換可能な位置に結合した置換基であり、a は各々独立に 0 ~ 3 の整数である。A は、単結合およびアリーレンからなる群から選ばれ、B は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-W-$ 、 $-(O-W-O)_m-$ (m は 1 ~ 3 の整数)、及び $-Q-$ からなる群から選ばれる 2 価の結合基 (W は $-Ra-$ 、 $-Ar'-$ 、 $-Ra-Ar'-$ 、 $-Ra'-O-Ra'-$ 、 $-Ra'-C(O)O-Ra'-$ 、 $-Ra'-NHCO-Ra'-$ 、 $-Ra-C(O)-Ra-$ 、 $-Ar'-C(O)-Ar'-$ 、 $-Het'-$ 、 $-Ar'-S-Ar'-$ 、 $-Ar'-S(O)-Ar'-$ 、 $-Ar'-S(O_2)-Ar'-$ 、及び $-Ar'-Q-Ar'-$ からなる群から選ばれる 2 価の基であり、 Ra はアルキレンであり、 Ar' はアリーレンであり、 Ra' は各々独立にアルキレ

ン、アリーレン及びアルキレン／アリーレン混合基からなる群から選ばれる基であり、Het' はヘテロアリーレンであり、Qは4級炭素を含有する2価の基である。)である。)

で表されるキノリンモノマー単位と、

置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位と、を含む共重合体であって、

前記各モノマー単位を結合する基として、式 (II) :

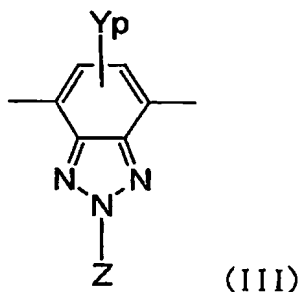
【化2】



(式中、Dは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-SiR_2-O-SiR_2-$ 、および $-SiR_2-O-SiR_2-O-SiR_2-$ (ここで、Rは、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2~20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される2価の基であり、bは0~1の整数を表す) で表される結合基を主成分とすることを特徴とするポリキノリン共重合体。

【請求項2】 置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位が、式 (III) :

【化3】



(式中、複数個のYは、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ および $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2~20個のアリール基もし

くはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよく、ベンゾトリアゾール骨格のベンゼン環の置換可能な位置に結合した置換基であり、 p は 0 ~ 2 の整数を表す。式中、 Z は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群から選ばれる基である。)

で表される請求項 1 記載のポリキノリン共重合体。

【請求項 3】 前記式 (I) の X が各々独立に $-R^1$ (ただし、 R^1 は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) であるか、あるいは存在しないものである請求項 1 または請求項 2 に記載のポリキノリン共重合体。

【請求項 4】 前記式 (III) の Y が各々独立に $-R^1$ (ただし、 R^1 は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) であるか、あるいは存在しないものである、 Z が置換または非置換のフェニル基である請求項 1、請求項 2 または請求項 3 に記載のポリキノリン共重合体。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリキノリン共重合体を用いて作製された有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリキノリン共重合体およびそれを用いた有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロルミネセンス素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプの代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途に注目されている。一方で、フラットパネルディスプレイ (FPD) 分野における液晶ディスプレイを置き換えることのできる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されている。特に、素子材料が有機材料によって構成されている有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子

は、低消費電力型のフルカラー FPD として製品化が進んでいる。中でも、有機材料が高分子材料により構成されている高分子型の有機 EL 素子は、真空系での成膜が必要な低分子型の有機 EL 素子と比較して、印刷やインクジェットなどの簡易成膜が可能なため、今後の大画面有機 EL ディスプレイには、不可欠な素子である。

【0003】

これまで、高分子型有機 EL 素子には、共役ポリマー、例えば、ポリ（p-フェニレン-ビニレン）（例えば、特許文献 1 参照）および非共役ポリマー（例えば、非特許文献 1 参照）のいずれかのポリマー材料が使用されてきた。しかしながら、素子としての発光寿命が低く、フルカラーディスプレイを構築する上で、障害となっていた。

【特許文献 1】

国際公開第 90/13148 号パンフレット

【非特許文献 1】

I. Sokolik ら. , J. Appl. Phys. 1993. 74, 3584

【0004】

これらの問題点を解決する目的で、近年、種々のポリフルオレン型およびポリ（p-フェニレン）型の共役ポリマーを用いる高分子型有機 EL 素子が提案されているが、これらも安定性の面では、満足いくものは見出されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来の問題に鑑み、安定性に優れた発光ポリマー材料を提供することを目的とする。本発明は、さらに、優れた発光寿命を満足できる有機 EL 素子を提供することを目的とする。

【0006】

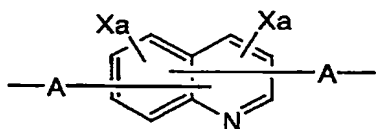
【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、キノリン誘導体およびベンゾトリアゾール誘導体を含む共重合体が、安定性に優れた発光ポリマーとして優れた材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

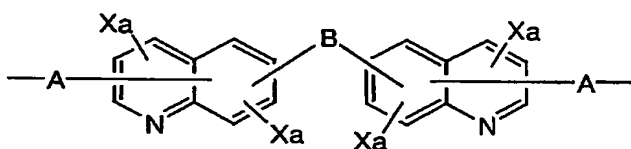
すなわち、本発明によれば、以下の式 (I) :

【化 4】



または

(I)



(式中、複数個のXは、各々独立に $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ および $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2~20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよい、キノリン残基中の置換可能な位置に結合した置換基であり、aは各々独立に0~3の整数である。Aは、単結合およびアリーレンからなる群から選ばれ、Bは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-W-$ 、 $-(O-W)-$ m- $O-$ (mは1~3の整数)、及び $-Q-$ からなる群から選ばれる2価の結合基 (Wは $-Ra-$ 、 $-Ar'-$ 、 $-Ra-Ar'-$ 、 $-Ra'-O-Ra'-$ 、 $-Ra'-C(O)O-Ra'-$ 、 $-Ra'-NHCO-Ra'-$ 、 $-Ra-C(O)-Ra-$ 、 $-Ar'-C(O)-Ar'-$ 、 $-Het'-$ 、 $-Ar'-S-Ar'-$ 、 $-Ar'-S(O)-Ar'-$ 、 $-Ar'-S(O_2)-Ar'-$ 、及び $-Ar'-Q-Ar'-$ からなる群から選ばれる2価の基であり、Raはアルキレンであり、Ar' はアリーレンであり、Ra' は各々独立にアルキレン、アリーレン及びアルキレン/アリーレン混合基からなる群から選ばれる基であり、Het' はヘテロアリーレンであり、Qは4級炭素を含有する2価の基である。)

で表されるキノリンモノマー単位と、

置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位とを含む共重合体であって、前記各モノマー単位を結合する基は、式 (II) :

【化 5】



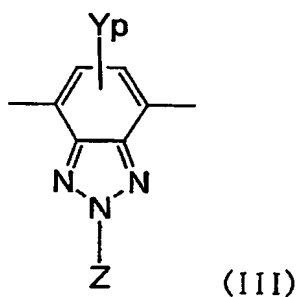
(式中、Dは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-SiR_2-O-SiR_2-$ 、および $-SiR_2-O-SiR_2-O-SiR_2-$ (ここで、Rは、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2~20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される2価の基であり、bは0~1の整数を表す)

で表される結合基が主成分となるポリキノリン共重合体が提供される。

【0008】

また、本発明は、上記のポリキノリン共重合体の構成モノマー単位の一つである、置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位が、式 (III) :

【化 6】



(式中、Yは、複数個のYは、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ および $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2~20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよく、ベンゾトリアゾール骨格のベ

ンゼン環の置換可能な位置に結合した置換基であり、 p は 0 ～ 2 の整数を表す。
式中、 Z は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基
からなる群から選ばれる基である。)

で表されるベンゾトリアゾールモノマー単位であるポリキノリン共重合体を提供
するものである。

【0009】

そして、さらに本発明によれば、上記のポリキノリン共重合体を用いたエレクトロルミネセンス素子が提供され、このエレクトロルミネセンス素子は、一対の電極と、前記電極間に形成された一層以上の有機層を含むものであって、該有機層のうち少なくとも 1 層が、本発明に係るポリキノリン共重合体を含む層であるエレクトロルミネセンス素子である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のポリキノリン共重合体は、式 (I) で表されるキノリンモノマー単位と、置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾール単位とを少なくとも含有する共重合体であり、各モノマー単位を結合する基が、式 (II) :

【化7】



(式中、 D は —O— 、 —S— 、 —NR— 、 $\text{—CR}_2\text{—}$ 、 $\text{—SiR}_2\text{—}$ 、 $\text{—SiR}_2\text{—O—SiR}_2\text{—}$ 、および $\text{—SiR}_2\text{—O—SiR}_2\text{—O—SiR}_2\text{—}$ (ここで、 R は、炭素数 1 ～ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ～ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される 2 個の基であり、 b は 0 ～ 1 の整数である)

で表される結合基を主成分として含む共重合体である。

【0011】

本発明のポリキノリン共重合体は、上記の各モノマー成分を少なくとも含んでいればよく、各モノマー単位は、いわゆるランダムコポリマーのように共重合体中にランダムに含まれていてもよいし、あるいはブロックコポリマーやグラフト

コポリマーのように一部の特定のモノマー単位が局在して存在するような共重合体であってもよい。なお、上記の共重合体を構成する2種の各モノマー単位は、それぞれ一種類のモノマーであっても、2種類以上のモノマーが組み合わされたものであってもよい。

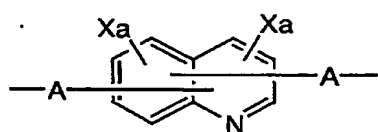
【0012】

また、上記の式 (II) において、bが0の場合は単結合を意味している。これらのうち結合基としては、単結合または—O—が合成の簡便性の点で好ましい。—NR—、—CR₂—、—SiR₂—、—SiR₂—O—SiR₂—、または—SiR₂—O—SiR₂—O—SiR₂—におけるRとしては、炭素数1～22の直鎖、環状または分岐アルキル基が溶解性付与の観点から好ましく、炭素数1～6の直鎖アルキル基が重合反応性の点で特に好ましいものである。

【0013】

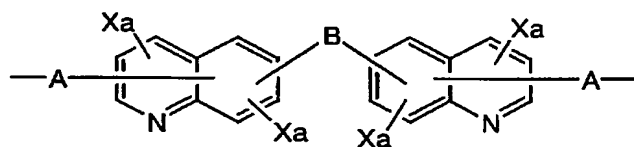
本発明で用いられる、式 (I) :

【化8】



または

(I)



で表されるキノリンモノマー単位は、単独で、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0014】

本発明の式 (I) のキノリンモノマー単位中、複数個のXは—R¹、—OR²、—SR³、—OCOR⁴、—COOR⁵または—SiR⁶R⁷R⁸で表され、Xはそれぞれ同一であっても、異なるものであってもよく、また、置換基Xが複数個置換している場合、これらのXはそれぞれ同一の置換基であっても異なる種

類の置換基であってもよい。aは各々独立に0～3の整数である。

【0015】

一方、置換基Xにおける $R^1 \sim R^8$ としては、それぞれ独立に、炭素数1～22個の直鎖アルキル基、環状アルキル基もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基である。このような基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素数1～22個の直鎖アルキル基、環状アルキル基もしくは分岐アルキル基、また、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル残基、ターフェニル残基、フラン残基、チオフェン残基、ピロール残基、オキサゾール残基、チアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、ピリミジン残基、ピラジン残基、トリアジン残基、キノリン残基、キノキサリン残基などの炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基があげられる。

【0016】

本発明の式(I)のキノリンモノマー単位中、 X_a としては、それぞれ独立して、aが0、すなわち未置換のものであるか、あるいはXが $-R^1$ で表されるアルキル基、アリール基が直接置換したものが、溶解性および耐熱性の点から好ましいものである。また、置換基数は、未置換の場合、すなわちaが0であるものを含めて、aが1または2であるものが、重合反応性の点で好ましいものである。さらに、アリール基としては、フェニル基が好ましいものである。

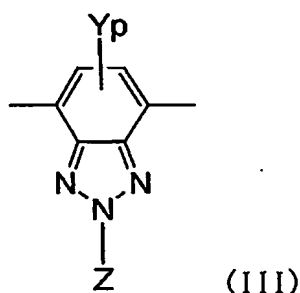
【0017】

また、Aとしては、オルトフェニレン、メタフェニレン、パラフェニレンが重合反応性の点で好ましいものである。Bとしては、単結合、 $-O-$ 、ビフェニレン、ジフェニルエーテルが重合反応性の点で好ましい。

【0018】

また、本発明で使用する置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位としては、式(III)：

【化 9】



で表されるベンゾトリアゾールが好ましく、これらのベンゾトリアゾールモノマー単位は、単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】

これらのベンゾトリアゾールモノマー単位の式 (III) における、置換基 Y は、各々独立に $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ または $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数 1~22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2~20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよく、ベンゾトリアゾール骨格のベンゼン環の置換可能な位置に結合した置換基であり、p は 0~2 の整数を表す。式中、Z は、置換基を有してもよいアルキル、アリール、ヘテロアリールからなる群から選ばれる基である。

【0020】

これらの置換基のうち、Y_p としては、それぞれ独立して、p が 0、すなわち未置換のものであるか、あるいは Y が $-R^1$ で表されるアルキル基が直接置換したものが、重合反応性および耐熱性の点から好ましいものである。

【0021】

また、Z としては、置換または非置換のフェニル基が特性の点で好ましいものである。

【0022】

本発明のポリキノリン共重合体は、上記の 2 成分のモノマー単位を少なくとも

含むものであるが、必要に応じて、これら以外のモノマー単位を「共重合モノマー単位」として、置換または非置換の芳香族性のモノマー単位、置換または非置換のトリフェニルアミン骨格を有するモノマー単位を含有させることができる。このような芳香族性のモノマー単位としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フェナントレン、クリセン、ピリジン、ピラジン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、フラン、ピロール、チオフェンなどが、トリフェニルアミン骨格を有するモノマー単位としては、トリフェニルアミン、N-(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(2-ナフチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンなどが、あげられる。なお、これらの芳香族性の環に置換可能な基としては、炭素数1~22のアルキル基、アルコキシ基などがあげられる。

【0023】

本発明のポリキノリン共重合体中の全モノマー単位総数中のキノリンモノマー単位の占めるモル分率は、1から99%が好ましく、3から97%がより好ましく、5から95%が最も好ましい。キノリンモノマー単位が、1%未満であると発光色度が劣化しやすい傾向にあり、99%を超えると発光輝度が低くなる傾向にある。

【0024】

本発明のポリキノリン共重合体中の全モノマー単位総数中のベンゾトリアゾールモノマー単位の占めるモル分率は、1から99%が好ましく、3から97%がより好ましく、5から95%が最も好ましい。ベンゾトリアゾールモノマー単位が、1%未満であると発光輝度が低くなる傾向にあり、99%を超えると発光色度が劣化しやすい傾向にある。

【0025】

なお、本発明のポリキノリン共重合体に共重合させることのできる芳香族性のモノマー単位、置換または非置換のトリフェニルアミン骨格を有するモノマー単位は、ポリマーの全モノマー単位総数中のモル分率で、0から30%であること

が好ましい。

【0026】

本発明のポリキノリン共重合体は、種々の当業者公知の合成法により製造できる。例えば、各モノマー単位を結合する基が無い場合には、ヤマモト (T. Yamamoto) らの Bull. Chem. Soc. Jap., 51巻、7号、2091頁(1978)およびゼンバヤシ (M. Zembayashi) らの Tet. Lett., 47巻4089頁(1977)に記載されている方法を用いることができるが、Suzukiにより Synthetic Communications, Vol.11, No.7, p.513 (1981)において報告されている方法が共重合体の製造には、一般的である。この反応は、芳香族ボロン酸 (boronic acid) 誘導体と芳香族ハロゲン化物の間で Pd 触媒化クロスカップリング反応 (通常、「鈴木反応」と呼ばれる) を起こさしめるものであり、対応する芳香族環同士を結合する反応に用いることにより、本発明のポリキノリン共重合体を製造することができる。

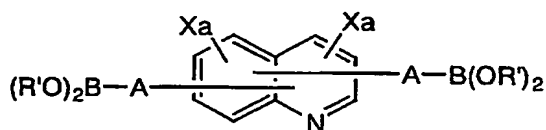
【0027】

また、この反応は Pd (II) 塩もしくは Pd (0) 錯体の形態の可溶性 Pd 化合物を必要とする。芳香族反応体を基準として 0.01~5 モルパーセントの Pd (PPh₃)₄、3級ホスフィンリガンドとの Pd (OAc)₂ 錯体および PdCl₂ (dppf) 錯体が一般に好ましい Pd 源である。この反応は塩基も必要とし、水性アルカリカーボネートもしくはバイカーボネートが最も好ましい。また、相間移動触媒を用いて、非極性溶媒中で反応を促進することもできる。

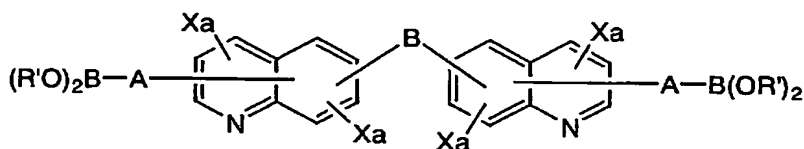
【0028】

本発明のポリマーの場合には、例えば、具体的に、次式

【化10】



または



(式中、 R' はメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基、あるいは2個の R' が互いに結合して環を形成するエチレン基、プロピレン基などの低級アルキレン基であり、 X および A 、 B 、 a は前述のとおりのものである) で表されるキノリン誘導体のジボロンエステルと、ジプロモベンゾトリアゾール誘導体とを、パラジウム(0)触媒存在下、水溶性塩基により共重合させて製造することができる。

【0029】

各モノマー単位を結合する基が—O—の場合には、特開平9-136954号公報に記載されているようなジフルオロキノリンモノマーとジヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体モノマー、ジプロモベンゾトリアゾール誘導体モノマーとジヒドロキシキノリンモノマー、またはジプロモキノリンモノマーとジヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体モノマーを塩基存在下、極性溶媒中で反応させることによって本発明のポリキノリン共重合体を製造できる。この反応は、本発明のポリキノリン共重合体を製造するための反応を、ジヒドロキシ化合物を脱プロトン化しうる塩基の存在下で行う。このような塩基としては、アルカリ及びアルカリ土類金属炭酸塩及び水酸化物、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。ジヒドロキシ化合物の酸性度が低くて水酸化ナトリウムでは十分に脱プロトン化されない場合には、より強い塩基、例えば、水素化ナトリウム等の金属水素化物、ブチルリチウム、ナトリウムアミド等の金属アミドなどを用いてもよい。この塩基とジヒドロキシ化合物との反応

時には、水が生成する。この水は、共沸蒸留により除去することができる。

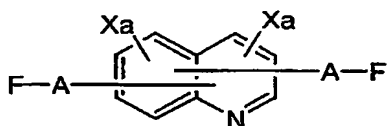
【0030】

なお、本発明のポリキノリン共重合体に共重合させることのできるその他のジヒドロキシ単量体の例としては、例えば、レゾルシン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチル、イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、フェノールフタレイン、フェノール・レッド、1, 2-ジ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、ジ（4-ヒドロキシフェニル）メタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、N, N-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-N-フェニルアミン、N, N'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン等が挙げられる。

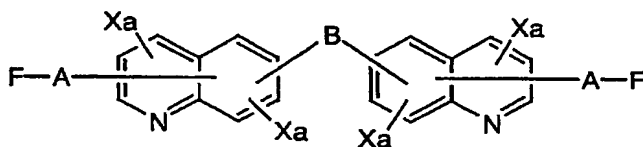
【0031】

本発明のポリマーの場合には、例えば、具体的に、次式

【化11】



または



（式中、XおよびA、B、aは前述のとおりのものである）

で表されるジフルオロキノリンと、ジヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体とを、塩基存在下、極性溶媒中で反応させることによってポリキノリン共重合体を製造できる。

【0032】

本発明のポリキノリン共重合体は、エレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用できる。活性層とは、層が電界の適用時に発光し得るもの（発光層）か、および／または、正および／または負の電荷の注入および／またはそれらの移動を改良するもの（電荷注入層または電荷移動層）を意味する。

【0033】

本発明のポリマーをエレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用するためには、溶液から、フィルムの形状で基体に、当業者に公知の方法、例えば、インクジェット、キャスト、浸漬、印刷またはスピンコーティングなどを用いて積層することにより達成することができる。このような積層方法は、通常、 $-20 \sim +300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、好ましくは $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で実施することができる。

【0034】

本発明のポリマーからなる本発明のエレクトロルミネセンス素子の一般構造は、米国特許第4,539,507号および米国特許第5,151,629号に記載されている。また、ポリマー含有のエレクトロルミネセンス素子については、例えば、国際公開WO第90/13148号または欧州特許公開第0443861号に記載されている。

【0035】

これらは通常、電極の少なくとも1つが透明であるカソードとアノードとの間に、エレクトロルミネセント層（発光層）を含むものである。さらに、1つ以上の電子注入層および／または電子移動層が、エレクトロルミネセント層（発光層）とカソードとの間に挿入され得るもので、および／または、1つ以上の正孔注入層および／または正孔移動相が、エレクトロルミネセント層（発光層）とアノードとの間に挿入され得るものである。カソード材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Mg/Ag、LiFなどの金属または金属合金であるのが好ましい。アノードとしては、透明基体（例えば、ガラスまたは透明ポリマー）上に、金属（例えば、Au）または金属導電率を有する他の材料、例えば、酸化物（例えば、ITO：酸化インジウム／酸化錫）を使用することもできる。

【0036】

本発明を以下の実施例により説明するが、これらに限定されるものではない。

【0037】

【実施例】

実施例1 キノリン誘導体 ジボロン酸エステルの合成

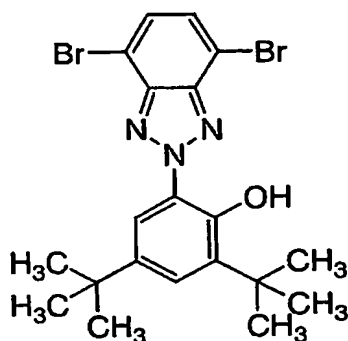
マグネシウム (1.9 g、80 mmol) の THF 混合物中に、6, 6'-ビス [2-(4-ブロモフェニル)-3, 4-ジフェニルキノリン] (30 mmol) の THF 溶液を、アルゴン気流下に、よく攪拌しながら徐々に加え、グリニヤール試薬を調製した。得られたグリニヤール試薬を、トリメチルホウ酸エステル (300 mmol) の THF 溶液に -78℃ でよく攪拌しながら、2 時間かけて徐々に滴下した後、2 日間室温で攪拌した。反応混合物を粉碎した氷を含有する 5% 希硫酸中に注ぎ、攪拌した。得られた水溶液をトルエンで抽出し、抽出物を濃縮したところ、無色の固体が得られた。得られた固体をトルエン/アセトン (1/2) から再結晶することにより、無色結晶としてキノリン誘導体 ジボロン酸が得られた (40%)。得られたキノリン誘導体 ジボロン酸 (12 mmol) と 1, 2-エタンジオール (30 mmol) をトルエン中で 10 時間還流した後、トルエン/アセトン (1/4) から再結晶したところ、キノリン誘導体 ジボロン酸エステルが無色結晶として得られた (83%)。

【0038】

実施例2 キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体の合成 (1)

下記構造式で示されるジブロモベンゾトリアゾール化合物 (10 mmol)、実施例1で合成したキノリン誘導体 ジボロン酸エステル (10 mmol)、Pd (0) (PPh₃)₄ (0.2 mmol) のトルエン溶液に、アルゴン気流下、2 M の K₂CO₃ 水溶液を加え、激しく攪拌しながら、48 時間還流した。

【化12】



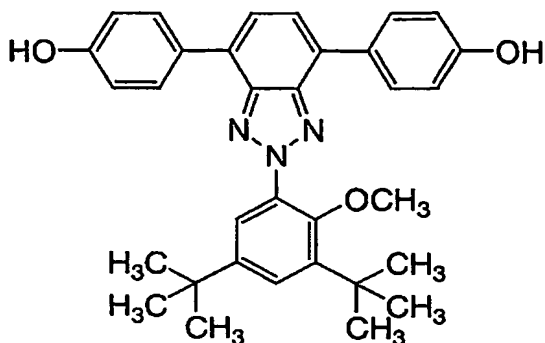
反応混合物を室温まで冷却した後、大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、メタノールで洗浄することにより、固体を得た。濾取した固体をトルエンに溶解した後、大量のアセトン中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、アセトンで洗浄することにより、固体を得た。さらに、上記アセトンによる再沈処理を2回繰り返した。次に、得られた個体をトルエンに溶解した後、陽イオン・陰イオン交換樹脂（オルガノ社製イオン交換樹脂）を加え、1時間攪拌した後、吸引濾過してポリマー溶液を回収した。さらに、上記イオン交換樹脂による処理を2回繰り返した。回収したポリマー溶液を大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。さらに、得られた固体をソックスレー抽出器中でアセトンにより、24時間抽出・洗浄してキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体（1）を得た。

【0039】

実施例3 キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体の合成（2）

6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルキノリン]（10 mmol）、下記構造式で示されるビスフェノールベンゾトリアゾール化合物（10 mmol）、炭酸カリウム（15 mmol）、無水NMP（40 ml）および無水トルエン（20 ml）を窒素気流下、激しく攪拌しながら、30時間加熱・還流した。反応混合物にNMP（60 ml）を加えた後、室温まで冷却した。

【化13】



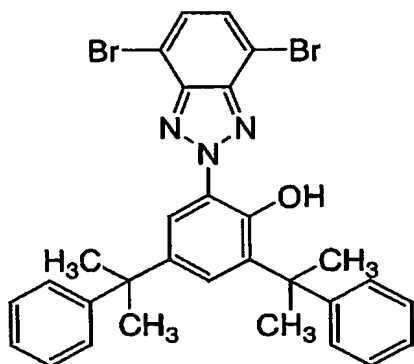
得られた溶液を、大量の蒸留水中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、蒸留水、メタノール、アセトンで洗浄することにより、個体を得た。濾取した固体をトルエンに溶解した後、大量のアセトン中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、アセトンで洗浄することにより、固体を得た。さらに、上記アセトンによる再沈処理を2回繰り返した。次に、得られた個体をトルエンに溶解した後、陽イオン・陰イオン交換樹脂（オルガノ社製イオン交換樹脂アンバーリストEG-290-HG）を加え、1時間攪拌した後、吸引濾過してポリマー溶液を回収した。さらに、上記イオン交換樹脂による処理を2回繰り返した。回収したポリマー溶液を大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。さらに、得られた固体をソックスレー抽出器中でアセトンにより、24時間抽出・洗浄してキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体（2）を得た。

【0040】

実施例4 キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体の合成（3）

下記構造式で示されるジプロモベンゾトリアゾール化合物（10 mmol）、実施例1で合成したキノリン誘導体 ジボロン酸エステル（10 mmol）、Pd（0）（PPh₃）₄（0.2 mmol）のトルエン溶液に、アルゴン気流下、2MのK₂CO₃水溶液を加え、激しく攪拌しながら、48時間還流した。

【化14】



反応混合物を室温まで冷却した後、大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、メタノールで洗浄することにより、固体を得た。濾取した固体をトルエンに溶解した後、大量のアセトン中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、アセトンで洗浄することにより、固体を得た。さらに、上記アセトンによる再沈処理を2回繰り返した。次に、得られた個体をトルエンに溶解した後、陽イオン・陰イオン交換樹脂（オルガノ社製イオン交換樹脂）を加え、1時間攪拌した後、吸引濾過してポリマー溶液を回収した。さらに、上記イオン交換樹脂による処理を2回繰り返した。回収したポリマー溶液を大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。さらに、得られた固体をソックスレー抽出器中でアセトンにより、24時間抽出・洗浄してキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体（3）を得た。

【0041】

実施例5 有機EL素子の作製（1）

実施例2で得たキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体（1）のトルエン溶液（1.0 wt %）を、ITO（酸化インジウム錫）を2mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、乾燥窒素環境下でスピン塗布してポリマー発光層（膜厚70nm）を形成した。次いで、乾燥窒素環境下でホットプレート上で80℃/5分間加熱乾燥した。得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記発光層上にLiF（膜厚0.5nm）、AL（膜厚100nm）の順に電極を形成した。得られたITO/ポリマー発光層/LiF/AL素子を電源に接続

し、ITOを正極、LiF/ALを陰極にして電圧を印加したところ、約5Vで緑色発光($\lambda = 520\text{ nm}$)が観測された。この緑色発光における色調の変化は、25℃で、500時間経過後も認められなかった。

【0042】

実施例6 有機EL素子の作製(2)

キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体(1)の代わりにキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体(2)を用いた以外は、実施例5と同様にしてITO/ポリマー発光層/LiF/AL素子を作製した。得られたITO/ポリマー発光層/LiF/AL素子を電源に接続し、ITOを正極、LiF/ALを陰極にして電圧を印加したところ、約9Vで緑色発光($\lambda = 522\text{ nm}$)が観測された。この緑色発光における色調の変化は、25℃で、500時間経過後も認められなかった。

【0043】

実施例7 有機EL素子の作製(3)

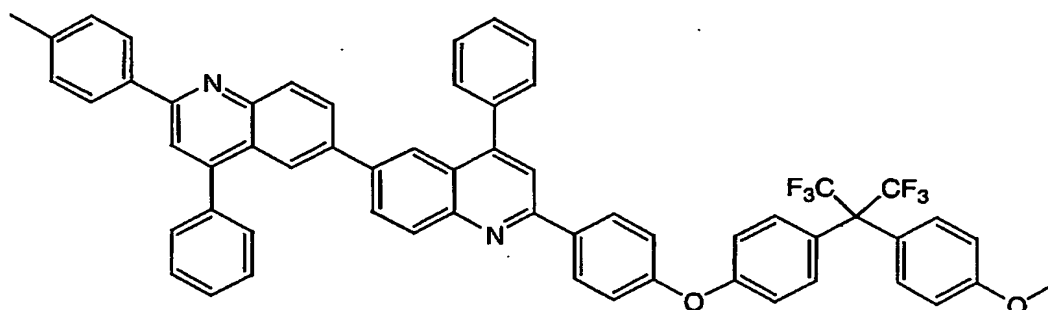
キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体(1)の代わりにキノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体(3)を用いた以外は、実施例5と同様にしてITO/ポリマー発光層/LiF/AL素子を作製した。得られたITO/ポリマー発光層/LiF/AL素子を電源に接続し、ITOを正極、LiF/ALを陰極にして電圧を印加したところ、約5Vで緑色発光($\lambda = 525\text{ nm}$)が観測された。この緑色発光における色調の変化は、25℃で、500時間経過後も認められなかった。

【0044】

比較例1

キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体(1)の代わりに下記構造式で示されるポリキノリンを用いた以外は、実施例5と同様にしてITO/ポリマー発光層/Ca/AL素子を作製した。得られたITO/ポリマー発光層/Ca/AL素子を電源に接続し、ITOを正極、Caを陰極にして電圧を印加したところ、約10Vで青色発光($\lambda = 430\text{ nm}$)が観測されたが、時間と共に発光色が青色から水色に変化した。

【化 15】

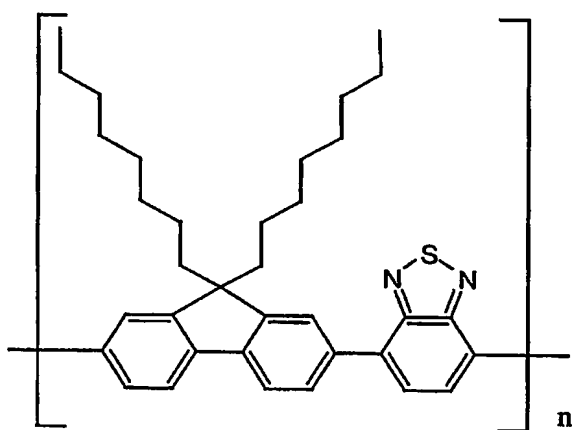


【0045】

比較例 2

キノリン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体との共重合体 (1) の代わりに下記構造式で表される (ジオクチルフルオレン/ベンゾチアゾール) 共重合体を用いた以外は、実施例 5 と同様にして ITO/ポリマー発光層/LiF/AL 素子を作製した。得られた ITO/ポリマー発光層/LiF/AL 素子を電源に接続し、ITO を正極、LiF/AL を陰極にして電圧を印加したところ、約 8 V で黄色発光 ($\lambda = 548 \text{ nm}$) が観測されたが、時間と共に発光色が黄色から黄白色に変化した。

【化 16】



【0046】

【発明の効果】

本発明のポリキノリン共重合体は、例えば、有機EL素子用材料として好適である。これらは、中でも、良好な発光の色純度および安定性、良好なフィルム形成能を示す。従って、これを用いた本発明の有機EL素子は良好な発光の色純度および安定性を示すものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性に優れた発光ポリマー材料を提供すること。

【解決手段】 置換または非置換であってもよいキノリンモノマー単位と、置換または非置換であってもよいベンゾトリアゾールモノマー単位と、を含む共重合体であって、前記各モノマー単位を結合する基として、式 (II) :

【化1】

— (D) b — (II)

(式中、Dは—O—、—S—、—NR—、—CR₂—、—SiR₂—、—SiR₂—O—SiR₂—、および—SiR₂—O—SiR₂—O—SiR₂— (ここで、Rは、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される2価の基であり、bは0～1の整数を表す) で表される結合基を主成分とすることを特徴とするポリキノリン共重合体。

【選択図】 なし

特願 2003-114840

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社